

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 août 2001 (02.08.2001)

PCT

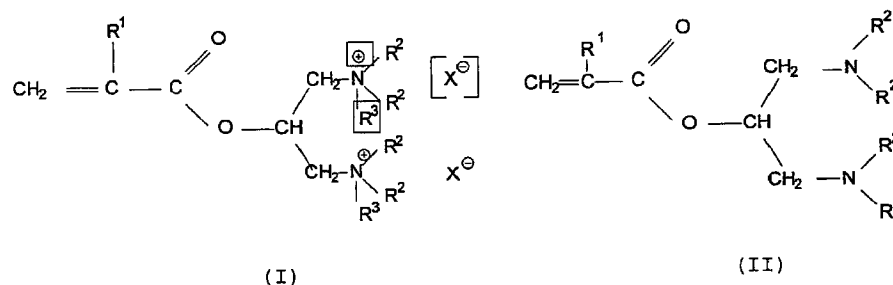
(10) Numéro de publication internationale
WO 01/55088 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 219/08, 213/08, C08F 20/34
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/00180
- (22) Date de dépôt international :
19 janvier 2001 (19.01.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
00/00836 24 janvier 2000 (24.01.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : RIONDEL, Alain [FR/FR]; 74, rue Nationale, F-57600 Forbach (FR). CHAPLINSKI, Vladimir [FR/FR]; 32, rue de la Montagne, F-57500 Saint Avold (FR). TEMBOU N'ZUDIE, Denis [FR/FR]; 10, parc Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR).
- (74) Mandataire : RIEUX, Michel; Atofina, Département Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: NOVEL MONOMERS WITH QUATERNARY AMINO GROUPS, METHOD FOR MAKING SAME, AND NOVEL (CO)POLYMERS OBTAINED FROM SAID NOVEL MONOMERS

(54) Titre : NOUVEAUX MONOMERES A GROUPES AMINO QUATERNAIRES, LEUR PROCEDE DE FABRICATION, ET LES NOUVEAUX (CO)POLYMERES OBTENUS A PARTIR DE CES NOUVEAUX MONOMERES



(57) Abstract: The invention concerns compounds of formula (I) prepared by quaternizing a compound (II) with at least a compound $R^3 - X^-$ wherein: $R^1 = H$ or $-CH_3$; $R^2 = -CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$ or $-C_4H_9$; and the compound (I) is optionally quaternized on one of the nitrogen atoms, symbolised by the fact that the R^3 's, X^- and $+$ associated with said nitrogen are between square brackets; when compound (I) is quaternized on one single nitrogen, R^3 and X^- represent the following: (1) $R^3 = -CH_3$ or $-CH_2C_6H_5$; and $X^- = Cl^-$ or $CH_3OSO_3^-$; or (2) $R^3 = C_1-C_{12}$ alkyl; and $X^- = Br^-$ or I^- ; when compound (I) is quaternized on two nitrogen atoms, both X^- 's can be identical or different and both R^3 's can be identical, in which case: $R^3 = C_5-C_{12}$ alkyl; and $X^- = CH_3OSO_3^-$, Br^- or I^- ; or different, in which case: (4) one of the R^3 's $= -CH_3$ or $-CH_2C_6H_5$; and $X^- = Cl^-$ or $CH_3OSO_3^-$; and the other R^3 is a C_5-C_{12} alkyl group; and $X^- = Br^-$ or I^- .

(57) Abrégé : L'invention porte sur les composés de formule (I) préparés par quaternisation d'un composé (II) par au moins un composé $R^3 - X^-$: $R^1 = H$ ou $-CH_3$; $R^2 = -CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$ ou $-C_4H_9$; et le composé (I) est facultativement quaternisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les R^3 , X^- et $+$ associés à cet azote sont entre crochets; lorsque le composé (I) est quaternisé sur un seul azote, R^3 et X^- ont les significations suivantes: (1) $R^3 = -CH_3$ ou $-CH_2C_6H_5$; et $X^- = Cl^-$ ou $CH_3OSO_3^-$; ou (2) $R^3 =$ alkyle en C_1-C_{12} ; et $X^- = Br^-$ ou I^- ; lorsque le composé (I) est quaternisé sur les deux azotes, les deux X^- peuvent être identiques ou différents et les deux R^3 peuvent être identiques, auquel cas: (3) $R^3 =$ alkyle en C_5-C_{12} ; et $X^- = CH_3OSO_3^-$, Br^- ou I^- ; ou différents, auquel cas: (4) l'un des $R^3 = -CH_3$ ou $-CH_2C_6H_5$; et $X^- = Cl^-$ ou $CH_3OSO_3^-$; et l'autre est un groupe alkyle en C_5-C_{12} ; et $X^- = Br^-$ ou I^- .

WO 01/55088 A2



NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **États désignés (régional)** : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

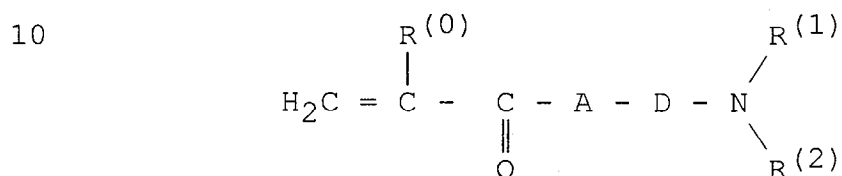
— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

NOUVEAUX MONOMÈRES À GROUPES AMINO QUATERNAIRES, LEUR
PROCÉDÉ DE FABRICATION, ET LES NOUVEAUX (CO)POLYMÈRES
OBTENUS À PARTIR DE CES NOUVEAUX MONOMÈRES.

5 La présente invention porte sur de nouveaux monomères à groupes amino quaternaires, sur leur procédé de fabrication, et sur les nouveaux (co)polymères obtenus à partir de ces nouveaux monomères.

Les composé du type de ceux de formule :

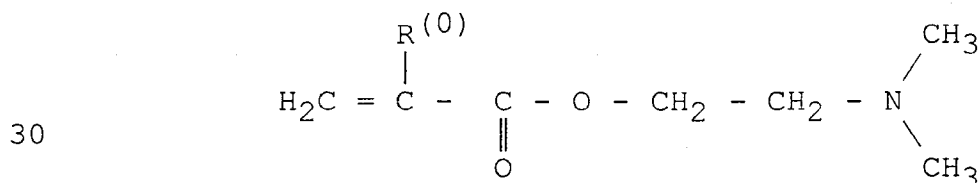


15 dans laquelle :

- $R^{(0)}$ représente H ou CH_3 ;
- A représente $-O-$ ou $-NH-$;
- D représente une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée en C_1-C_6 ;
- 20 - $R^{(1)}$ et $R^{(2)}$, identiques ou différents, représentent chacun indépendamment H ou alkyle en C_{1-5} ;

sont bien connus dans la littérature.

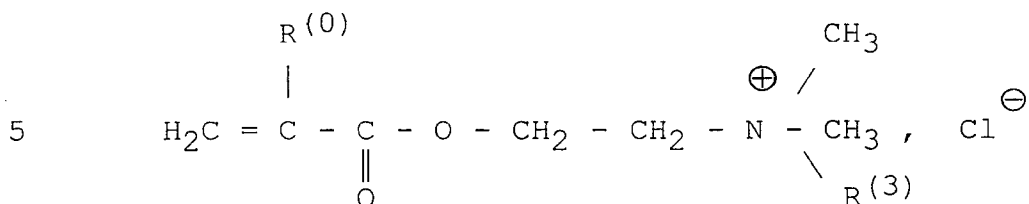
Des composés importants de cette famille sont
25 l'acrylate de N,N-diméthylamino éthyle (ADAME) et le
méthacrylate de N,N-diméthylamino éthyle (MADAME) :



avec $R^{(0)} = H$ ou CH_3 .

Une très nombreuse littérature-brevets décrit la fabrication de solutions aqueuses de sels d'ammonium quaternaire, à partir de l'ADAME et du MADAME, ces sels,

pour les plus représentatifs d'entre eux, pouvant être représentés par la formule :

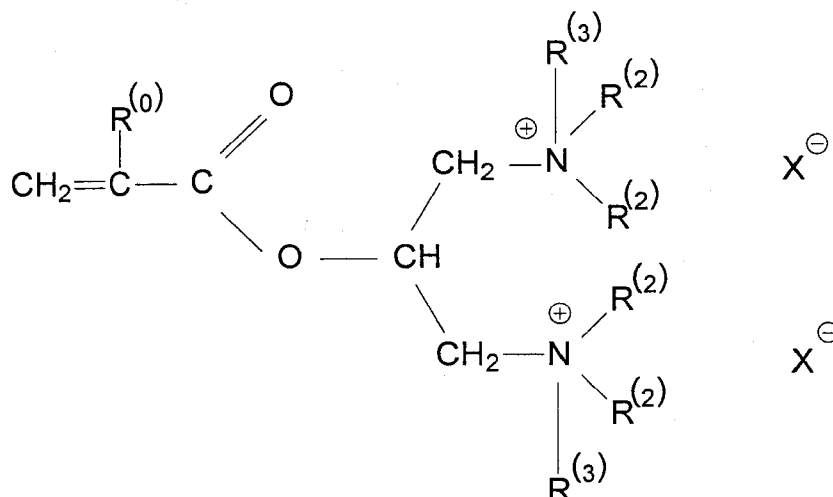


avec $R^{(0)} = H$ ou CH_3 et $R^{(3)} = CH_3$ ou benzyle,
ces sels pouvant être désignés par l'abréviation (M)ADAMQUAT
10 MC ou (M)ADAMQUAT BZ suivant que $R^{(3)}$ représente CH_3 ou
benzyle.

Cette réaction est une quaternisation, en présence d'eau, du composé de départ avec un agent quaternisant $R^{(3)} - Cl$.

15 Les solutions aqueuses de sels quaternaires ainsi
obtenues servent notamment à préparer des polymères destinés
à servir de flocculants cationiques dans le traitement des
eaux.

Par le brevet CZ-A-250 962, on connaît les
20 composés de formule :



dans laquelle :

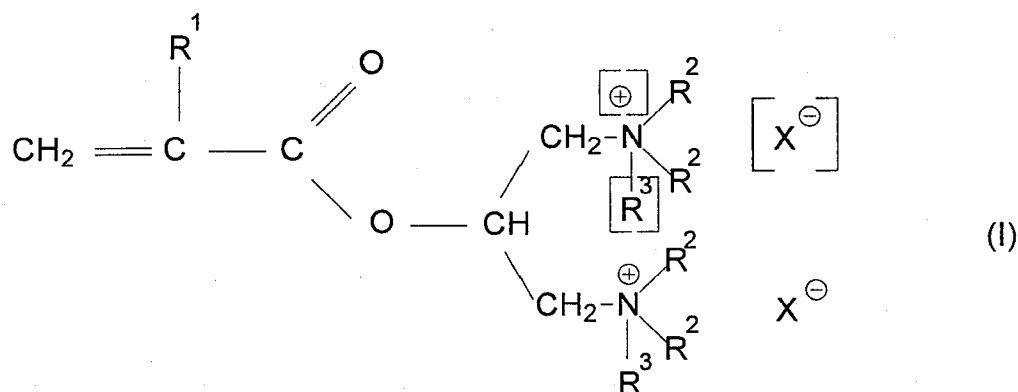
- $R^{(0)}$ représente H ou $-\text{CH}_3$;
- $R^{(2)}$ représente $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ ou $-\text{C}_4\text{H}_9$;

- $R^{(3)}$ représente $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, C_6H_5 ou $-CH_2C_6H_5$; et
- X^\ominus représente Cl^\ominus ou Br^\ominus .

Au cours de travaux de recherche et de développement, la Société déposante a découvert de nouveaux monomères, lesquels font l'objet de la présente demande, ainsi que leur procédé de fabrication et les homo- ou copolymères comportant des motifs dérivés de ces nouveaux monomères.

Des dispersions aqueuses salines ou sans sel réalisées à partir de ces nouveaux monomères et apportant une solution à des problèmes techniques posés à l'homme du métier font l'objet de trois demandes de brevets français déposées ce jour au nom de la Société déposante.

La présente invention a donc d'abord pour objet les composés de formule (I) :



dans laquelle :

- R^1 représente H ou $-CH_3$;
 - R^2 représente $-CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$ ou $-C_4H_9$; et
 - le composé (I) est facultativement quaternisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les R^3 , X^\ominus et \oplus associés à cet azote sont entre crochets ;
 - lorsque le composé (I) est quaternisé sur un seul azote, R^3 et X^\ominus ont les significations suivantes:
- (1) R^3 représente $-CH_3$ ou $-CH_2C_6H_5$; et X^\ominus représente Cl^\ominus ou $CH_3OSO_3^\ominus$; ou
- (2) R^3 représente un groupement alkyle en C_1-C_{12} ; et X^\ominus représente Br^\ominus ou I^\ominus ;

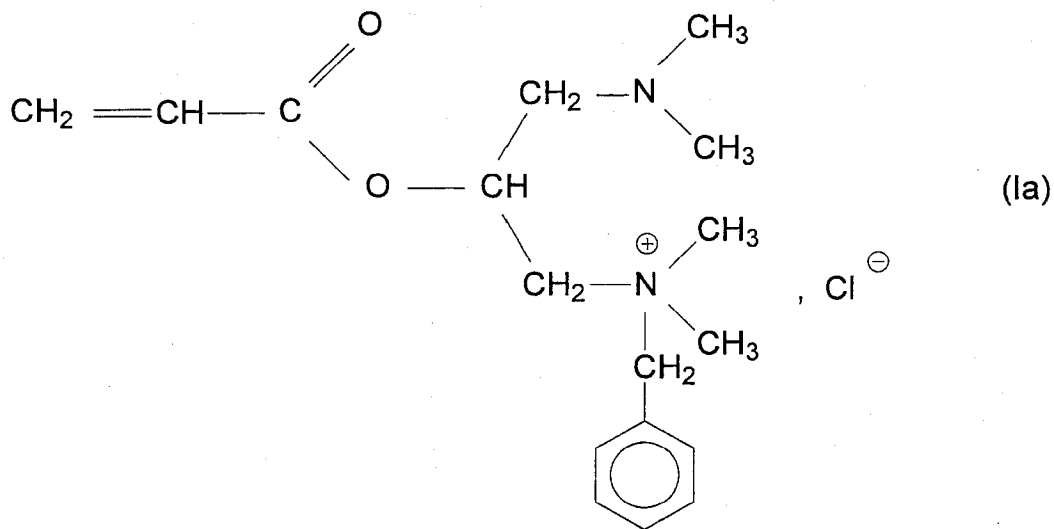
- lorsque le composé (I) est quaternisé sur les deux azotes, les deux X^{\ominus} peuvent être identiques ou différents et les deux R^3 peuvent être identiques, auquel cas :

5 (3) R^3 représente un groupement alkyle en C_5-C_{12} ; et X^{\ominus} représente $CH_3OSO_3^{\ominus}$, Br^{\ominus} ou I^{\ominus} ;
ou différents, auquel cas :

(4) l'un des R^3 représente $-CH_3$ ou $-CH_2C_6H_5$; et X^{\ominus} représente Cl^{\ominus} ou $CH_3OSO_3^{\ominus}$; et
10 l'autre représente un groupe alkyle en C_5-C_{12} ;
et X^{\ominus} représente Br^{\ominus} ou I^{\ominus} ;

et les mélanges de ces composés.

A titre d'exemple de composé (I), on peut citer le
15 composé de formule (Ia) :

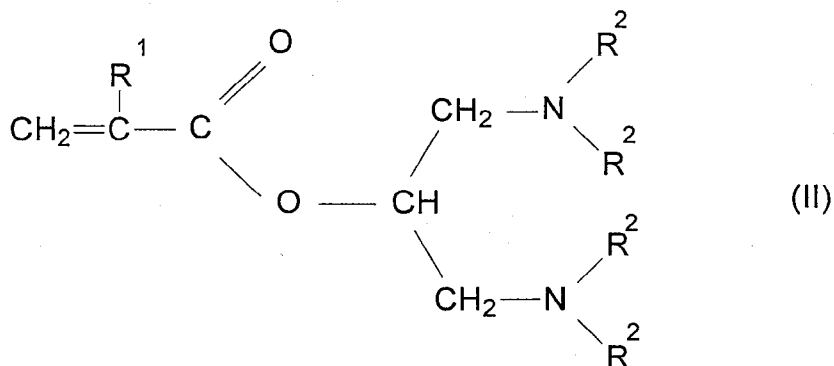


que l'on pourra désigner par l'abréviation S-ADAMQUAT BZ.

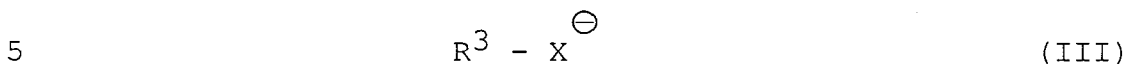
Les composés de l'invention peuvent avantageusement se présenter en solution aqueuse.

La présente invention a également pour objet un
20 procédé de fabrication des composés de formule (I) tels que définis ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on introduit, à une température de 35 à 80°C, dans une solution dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques d'un composé de formule (II) :

5



dans laquelle R^1 et R^2 sont tels que définis ci-dessus,
un agent quaternisant de formule (III) :



dans laquelle :

- R^3 et X^{\ominus} ont les significations (1) et (2) indiquées ci-dessus, auquel cas le rapport molaire agent quaternisant (III) / composé (II) est compris entre 0,9 et 1,5, et l'on obtient un composé (I) quaternisé sur un seul azote ; ou
 - R^3 et X^{\ominus} ont la signification (3) indiquée ci-dessus ou deux agents quaternisants différents sont introduits, les R^3 et X^{\ominus} de ces deux agents quaternisants ayant la signification (4) indiquée ci-dessus, auquel cas le rapport molaire agent(s) quaternisant(s) (III) / composé (II) est compris entre 0,9 et 1,5, et l'on obtient un composé (I) quaternisé sur les deux azotes,
- puis qu'on laisse se dérouler la réaction à ladite température jusqu'à disparition complète ou sensiblement complète du ou des composés (III), et qu'on ajoute de l'eau, puis qu'on sépare une solution aqueuse de composé (I), et qu'on élimine l'eau le cas échéant.
- Comme solvant(s) organique(s), on utilise, par exemple, le chloroforme, le dichlorométhane, le dichloroéthane et leurs mélanges.

La réaction n'est généralement pas conduite sous pression, excepté si au moins un agent quaternisant (III) est à l'état gazeux.

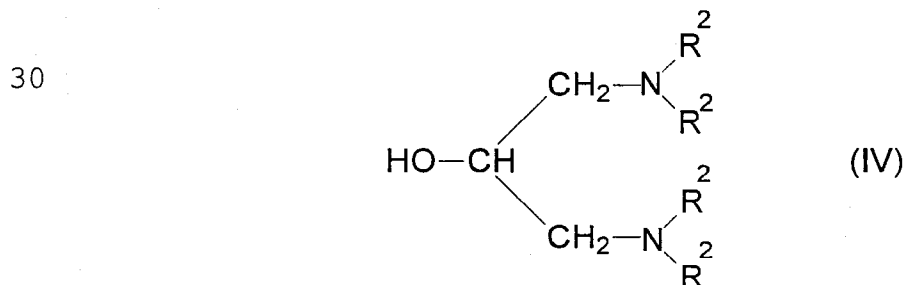
On introduit le ou les agents quaternisants (III) dans la solution du composé (II) généralement en l'espace de 0,5 - 2 heures, et, après l'introduction de la totalité du ou des agents quaternisants, on conduit la réaction des composés (II) et (III) généralement pendant un laps de temps de 10 à 40 heures.

Après la séparation de la solution aqueuse de composé (I), on préfère débarrasser la solution aqueuse obtenue de toute trace de solvant organique par stripping à l'air sous pression réduite.

Le procédé précité conduit à une solution aqueuse ayant une concentration en composé (I) qui est, de préférence, de 65 à 75% en poids.

Conformément à une caractéristique particulière du procédé ci-dessus, celui-ci est conduit en présence d'au moins un stabilisant choisi notamment parmi l'hydroquinone, l'éther méthylique de l'hydroquinone et le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène et les mélanges de ces stabilisants, la teneur en agent(s) stabilisant(s) étant notamment de 400 à 2 000 ppm par rapport à la solution aqueuse de composé (I) final.

On peut préparer le composé (II) en faisant réagir un composé de formule (IV) :



dans laquelle R² est tel que défini ci-dessus,

avec l'anhydride (méth)acrylique en présence de triéthylamine, avec un rapport molaire anhydride (méth)acrylique/composé (IV) de 0,5 à 2, à une température de 20 à 100°C, en particulier de 30 à 60°C, pendant un laps
5 de temps de 2 à 10 heures,
en présence d'au moins un stabilisant, tel que la phénothiazine, l'éther méthylique de l'hydroquinone, le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène et l'hydroquinone, et les mélanges de ces stabilisants, à raison de 200 à 3000 ppm par
10 rapport à la charge.

Dans la réaction avec l'anhydride (méth)acrylique, la triéthylamine sert à catalyser la réaction et à piéger l'acide (méth)acrylique formé sous forme de sel. Elle est utilisée généralement à raison de 1 à 2 équivalents molaires
15 par rapport à l'anhydride (méth)acrylique.

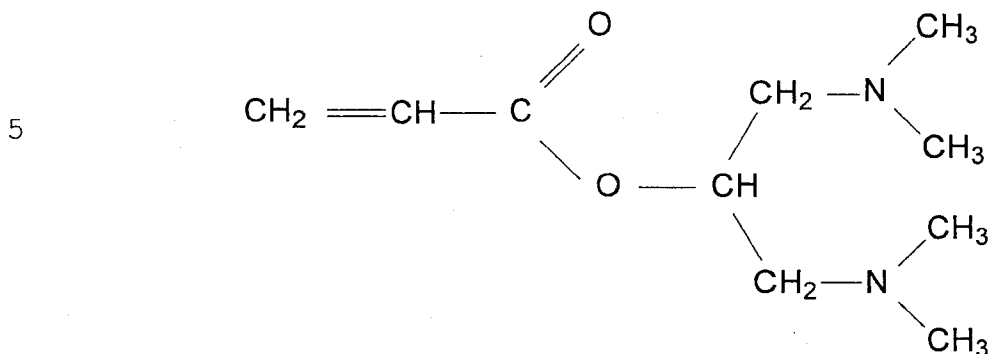
La présente invention a également pour objet des homopolymères ou copolymères comportant des motifs d'au moins un monomère de formule (I) tel que défini ci-dessus.

Les copolymères à base des monomères (I) incluant
20 le monomère (Ia) peuvent être des polymères hydrosolubles ou hydrophobes ayant une présentation sous forme de dispersion aqueuse, latex, solution aqueuse, émulsion inverse ou de poudre. Ils sont préparés par copolymérisation radicalaire selon divers procédés de synthèse tels que les procédés de
25 polymérisation en dispersion, solution, émulsion directe, émulsion inverse et suspension inverse.

Les Exemples qui vont suivre, donnés à titre indicatif, permettent de mieux comprendre l'invention. Dans ces exemples, les parties et pourcentages indiqués sont en
30 poids sauf indication contraire.

Dans ces exemples, les abréviations suivantes ont été utilisées :

S-ADAME : composé de formule :



EMHQ : éther méthylique de l'hydroquinone.

EXEMPLE 1 : Synthèse du S-ADAME

10

Dans un réacteur en verre de 1 litre, on charge :

- 292 g de 1,3-bis-diméthylamino-2 propanol ;
- 242 g de triéthylamine ; et
- 0,373 g de phénothiazine en tant que stabilisant.

15

Dans ce mélange agité, sous bullage d'air, à température ambiante, on ajoute, en 1 heure, 226 g d'anhydride acrylique. La température augmente pour atteindre 50°C. Après 2 heures supplémentaires de réaction, le mélange est refroidi et on ajoute 50 ml d'eau. Après décantation, on obtient une phase organique supérieure de 450 g, laquelle est distillée sous pression réduite pour isoler 250 g du composé de l'intitulé (pureté GC \geq 99%).

20

EXEMPLE 2 : Quaternisation du S-ADAME en S-ADAMQUAT BZ

Dans un réacteur en verre de 250 ml, on charge

25

44,2 g du S-ADAME obtenu au point (a) stabilisé avec 1500 ppm d'éther méthylique de l'hydroquinone et 150 g de CHCl_3 . Le mélange sous agitation et sous bullage d'air est porté à 50°C. On ajoute en 1 heure, 28 g de chlorure de benzyle. Après 25 heures de réaction, l'acrylate de départ a disparu et l'on ajoute 33 g d'eau. On décante une phase supérieure qui est débarrassée des traces de CHCl_3 par

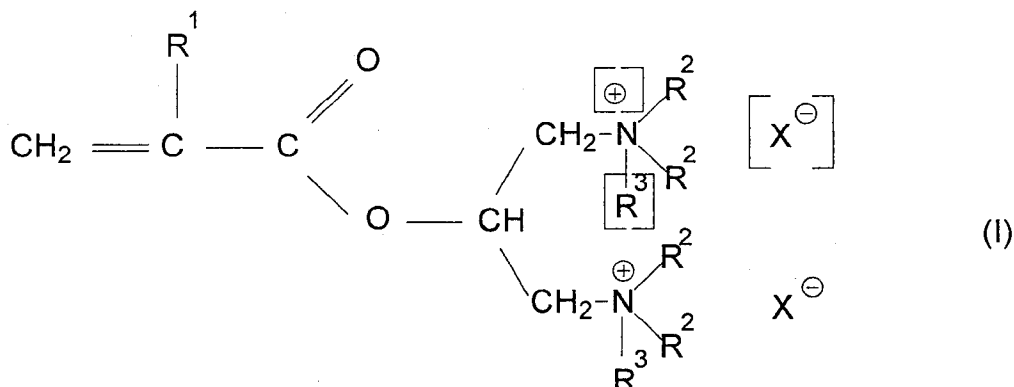
30

a disparu et l'on ajoute 33 g d'eau. On décante une phase supérieure qui est débarrassée des traces de CHCl_3 par

stripping à l'air à 45°C sous pression réduite ($P = 1,33 \times 10^4$ Pa) (100 mm Hg)). On obtient ainsi 70 g de solution aqueuse contenant 65% de monomère cationique quaternaire ayant la structure attendue, déterminée par RMN ^{13}C . Ce monomère est appelé S-ADAMQUAT BZ.

REVENDICATIONS

1 - Composés de formule (I) :



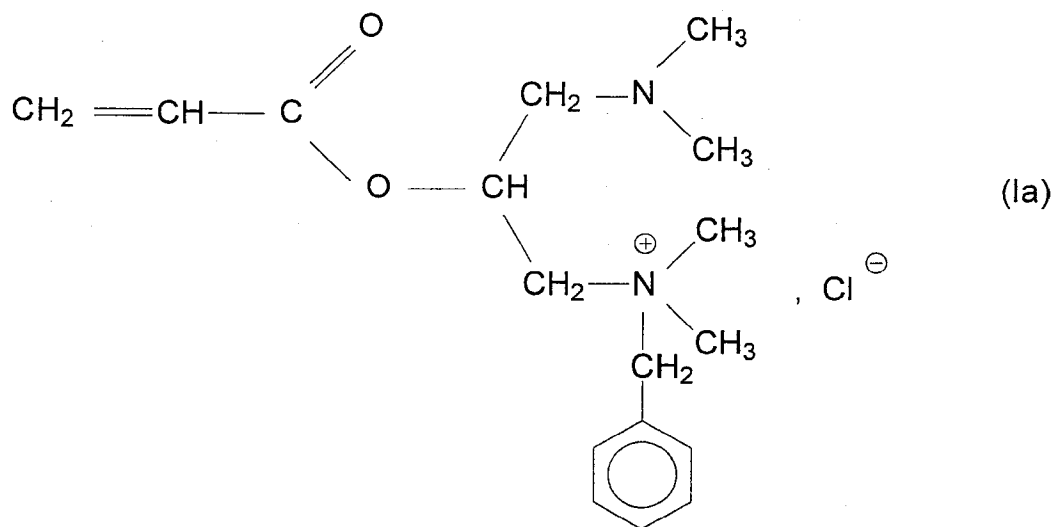
dans laquelle :

- R^1 représente H ou $-CH_3$;
 5 - R^2 représente $-CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$ ou $-C_4H_9$; et
 - le composé (I) est facultativement quaternisé sur l'un
 des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les
 R^3 , X^\ominus et $^\oplus$ associés à cet azote sont entre crochets ;
 - lorsque le composé (I) est quaternisé sur un seul
 10 azote, R^3 et X^\ominus ont les significations suivantes:
 (1) R^3 représente $-CH_3$ ou $-CH_2C_6H_5$; et X^\ominus représente
 Cl^\ominus ou $CH_3OSO_3^\ominus$; ou
 (2) R^3 représente un groupement alkyle en C_1-C_{12} ; et
 X^\ominus représente Br^\ominus ou I^\ominus ;
 15 - lorsque le composé (I) est quaternisé sur les deux
 azotes, les deux X^\ominus peuvent être identiques ou
 différents et les deux R^3 peuvent être identiques,
 auquel cas :
 (3) R^3 représente un groupement alkyle en C_5-C_{12} ; et
 X^\ominus représente $CH_3OSO_3^\ominus$, Br^\ominus ou I^\ominus ;
 20 ou différents, auquel cas :
 (4) l'un des R^3 représente $-CH_3$ ou $-CH_2C_6H_5$; et X^\ominus
 représente Cl^\ominus ou $CH_3OSO_3^\ominus$; et
 l'autre représente un groupe alkyle en C_5-C_{12} ;
 25 et X^\ominus représente Br^\ominus ou I^\ominus ;

et les mélanges de ces composés.

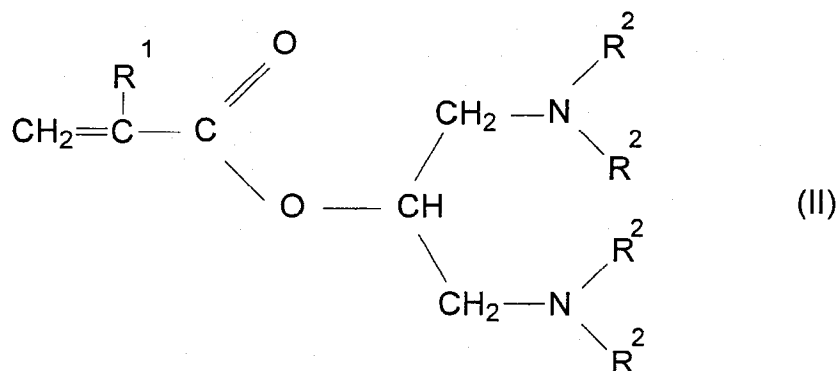
11

2 - Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est représenté par la formule (Ia) :



3 - Composés selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisés par le fait qu'ils se présentent en solution aqueuse.

4 - Procédé de fabrication des composés tels que définis à l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on introduit, à une température de 35 à 80°C, dans une solution dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques d'un composé de formule (II) :



dans laquelle R¹ et R² sont tels que définis à la revendication 1,
un agent quaternisant de formule (III) :



15

dans laquelle :

- R^3 et X^{\ominus} ont les significations (1) et (2) indiquées à la revendication 1, auquel cas le rapport molaire agent quaternisant (III) / composé (II) est compris entre 0,9 et 1,5, et l'on obtient un composé (I) quaternisé sur un seul azote ; ou
 - R^3 et X^{\ominus} ont la signification (3) indiquée à la revendication 1 ou deux agents quaternisants différents sont introduits, les R^3 et X^{\ominus} de ces deux agents quaternisants ayant la signification (4) indiquée à la revendication 1, auquel cas le rapport molaire agent(s) quaternisant(s) (III) / composé (II) est compris entre 0,9 et 1,5, et l'on obtient un composé (I) quaternisé sur les deux azotes,
- puis qu'on laisse se dérouler la réaction à ladite température jusqu'à disparition complète ou sensiblement complète du ou des composés (III), et qu'on ajoute de l'eau, puis qu'on sépare une solution aqueuse de composé (I), et qu'on élimine l'eau le cas échéant.
- 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que, comme solvant organique, on utilise au moins l'un parmi le chloroforme, le dichlorométhane et le dichloroéthane.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé par le fait qu'il est conduit sous pression si l'agent quaternisant ou au moins un agent quaternisant (III) est à l'état gazeux.
- 7 - Procédé selon l'une des revendication 4 à 6, caractérisé par le fait que l'on introduit l'agent quaternisant ou les agents quaternisants (III) dans la solution du composé (II) en l'espace de 0,5 - 2 heures.
- 8 - Procédé selon l'une des revendication 4 à 7, caractérisé par le fait qu'après l'introduction de la totalité de l'agent quaternisant ou des agents

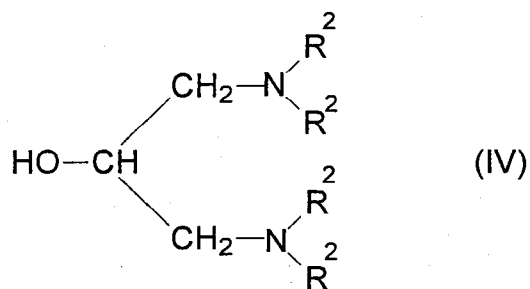
quaternisants, on conduit la réaction des composés (II) et (III) pendant un laps de temps de 10 à 40 heures.

9 - Procédé selon l'une des revendication 4 à 8, caractérisé par le fait que l'on débarrasse la solution aqueuse obtenue de toute trace de solvant organique par stripping à l'air sous pression réduite.

10 - Procédé selon l'une des revendication 4 à 9, caractérisé par le fait qu'il conduit à une solution aqueuse ayant une concentration en composé (I) de 65 à 75% en poids.

11 - Procédé selon l'une des revendication 4 à 10, caractérisé par le fait qu'il est conduit en présence d'au moins un stabilisant choisi notamment parmi l'hydroquinone, l'éther méthylique de l'hydroquinone et le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène et les mélanges de ces stabilisants, la teneur en agent(s) stabilisant(s) étant notamment de 400 à 2000 ppm par rapport à la solution aqueuse de composé (I) final.

12 - Procédé selon l'une des revendications 4 à 11, caractérisé par le fait que l'on prépare le composé (II) en faisant réagir un composé de formule (IV):



dans laquelle R^2 est tel que défini ci-dessus, avec l'anhydride (méth)acrylique en présence de triéthylamine, avec un rapport molaire anhydride (méth)acrylique/composé (IV) de 0,5 à 2, à une température de 20 à 100°C, en particulier de 30 à 60°C, pendant un laps de temps de 2 à 10 heures, en présence d'au moins un stabilisant, tel que la phénothiazine, l'éther méthylique de l'hydroquinone, le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène et l'hydroquinone, et les mélanges de ces stabilisants, à raison de 200 à 3000 ppm par rapport à la charge.

13 - Homopolymères ou copolymères comportant des motifs d'au moins un monomère de formule (I) tel que défini à l'une des revendications 1 à 3.